

XP-002165180

AN - 1992-020397 [03]

A - [1] 014 023 034 04- 049 055 056 060 062 064 074 076 081 085 090
097 243 250 256 269 27& 272 324 393 397 431 436 442 477 51& 532 533
613 618

- [2] 014 023 034 04- 049 060 062 064 066 074 076 078 081 085 090 097
243 250 256 269 27& 272 324 393 397 431 436 442 477 51& 532 533 613 618

- [3] 014 023 034 04- 049 060 062 064 074 076 081 085 086 090 091 097
243 250 256 269 27& 272 324 393 397 431 436 442 477 51& 532 533 613 618

- [4] 014 023 034 04- 049 050 060 062 064 074 076 077 081 085 090 097
243 250 256 269 27& 272 315 392 393 397 431 436 442 477 51& 532 533
59& 613 618

- [5] 014 023 034 04- 062 064 066 070 078 081 090 097 243 250 256 269
27& 272 324 393 397 431 436 442 477 51& 532 533 613 618

AP - JP19900064780 19900315

CPY - KAOS

DC - A14 A82 F09 G02 P73

FS - CPI;GMPI

IC - B32B27/30 ; D06N7/00

KS - 0210 0231 0306 0495 0502 0600 0782 0810 0866 0880 0970 2430 2436 2504
2569 2698 2725 3152 3243

MC - A04-E10 A11-B05D A12-B03 A12-R07 F05-A06B G02-A05C

PA - (KAOS) KAO CORP

PN - JP3269184 A 19911129 DW199203 000pp

PR - JP19900064780 19900315

XA - C1992-008941

XIC - B32B-027/30 ; D06N-007/00

XP - N1992-015381

AB - J03269184 Anti-staining wallpaper comprises a base sheet and a protective film formed by applying an aq. dispersion of a fluoro-resin on the base sheet.

- Pref. aq. dispersion consists of resinous particles having two-layered structure which contains the fluoro-resin in the shell portion. The aq. dispersion is produced by polymerising a vinyl type monomer in the presence of an aq. emulsion of a fluoro-resin contg. 5-95 wt.% of a F-contg. monomer unit. The fluorine-contg. monomer is, e.g., (meth)acrylate, vinyl ester or vinyl ether contg. fluorocarbon gp. or polyfluoroalkyl gp. The vinyl type monomer is, e.g., styrene, alkyl (meth)acrylate, aliphatic acid vinyl ester or alkylvinyl ether.

- USE/ADVANTAGE - The wallpaper is useful in hospitals, a living room, a kitchen, a toilet, etc. The wall paper has good anti-staining properties. (4pp Dwg.No.0/0)

IW - STAIN RESISTANCE WALLPAPER PROTECT FILM FORMING APPLY AQUEOUS FLUORO RESIN DISPERSE BASE SHEET

IKW - STAIN RESISTANCE WALLPAPER PROTECT FILM FORMING APPLY AQUEOUS FLUORO RESIN DISPERSE BASE SHEET

NC - 001

OPD - 1990-03-15

ORD - 1991-11-29

PAW - (KAOS) KAO CORP

TI - Stain resistant wallpaper - has protective film formed by applying aq. fluoro-resin dispersion to base sheet

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平3-269184

⑬ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成3年(1991)11月29日

D 06 N 7/00
B 32 B 27/30

D 7141-4F
8115-4F

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑮ 発明の名称 耐汚染性壁紙

⑯ 特 願 平2-64780

⑰ 出 願 平2(1990)3月15日

⑱ 発 明 者 福 山 幸 弘 和歌山県那賀郡岩出町相谷547

⑲ 発 明 者 村 井 修 大阪府泉南郡岬町淡輪3631-20

⑳ 発 明 者 酒 井 武 也 和歌山県和歌山市園部571

㉑ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 馨

明 細 書

1. 発明の名称

耐汚染性壁紙

2. 特許請求の範囲

1. 基材シート上に含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物を塗布することによって形成される保護皮膜を有することを特徴とする耐汚染性壁紙。

2. 含フッ素樹脂水性分散物が、殻部に含フッ素樹脂が分布する二層構造を有する樹脂粒子の水性分散物である請求項1記載の耐汚染性壁紙。

3. 含フッ素樹脂水性分散物が含フッ素単量体単位を5～95重量%含有する含フッ素樹脂からなる水性エマルジョンの存在下にビニル系単量体を重合させて得られたものである請求項1記載の耐汚染性壁紙。

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は耐汚染性壁紙に関し、詳しくは壁紙

の基材シート上に含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物を塗布することによって形成される保護皮膜を有することにより特に耐汚染性が改良された壁紙に関する。

(従来の技術及び発明が解決しようとする課題)

一般に樹脂系壁紙として、加工性が良いこと、安価であること等の理由からポリ塩化ビニルが最も多く使われている。しかしポリ塩化ビニルを用いた壁紙は一般的に汚れ易くまた一度汚れると簡単にきれいにできないという問題点を有している。

このような問題点を解決する方法として、特開昭58-23973号公報に示されるようなアクリル樹脂フィルムをポリ塩化ビニル壁紙にラミネートした壁紙、特開昭59-125980号公報に示されるようなポリ塩化ビニル基材シート上にアクリルフィルム中間層を介しポリフッ化ビニリデン系樹脂保護被覆を施した壁紙等が知られている。しかし特開昭58-23973号公報に示される壁紙はポリ塩化ビニル壁紙に比べて優れている

ものの耐汚染性が完全とはいえない。また特開昭59-125980号公報に示される壁紙は耐汚染性、耐薬品性が比較的優れるものの中間層としてアクリル層を有する必要がある、その上にポリフッ化ビニリデン系樹脂を押出ラミネート法により積層するものであり、工程が煩雑であり、用いられる構成が限定される。

(課題を解決するための手段)

本発明者らは上記課題を解決すべく鋭意研究の結果、壁紙の基材シート上に含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物を塗布することによって形成される保護皮膜を有することにより、耐汚染性、さらに耐水性、耐油性を付与できることを見出し本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、基材シート上に含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物を塗布することによって形成される保護皮膜を有することの特徴とする耐汚染性壁紙を提供するものである。

本発明の含フッ素樹脂水性分散物としては、殻部に含フッ素樹脂が分布する二層構造を有す

る樹脂粒子の水性分散物が、壁紙の基材シート上に塗布した場合に殻部の含フッ素樹脂が連続層となってその低凝集エネルギーの故に防汚性を発現し、芯部の樹脂が皮膜の強靱さを与えるべく設計することができ好ましい。

更に本発明の含フッ素樹脂水性分散物としては、含フッ素単量体単位を5～95重量%含有する含フッ素樹脂からなる水性エマルジョンの存在下にビニル系単量体を重合させることにより得られたものが好ましい実施態様である。かかる含フッ素樹脂水性分散物は、例えば、含フッ素単量体5～95重量%、塩生成基又はポリアルキレンオキシド基を有する単量体0.5～50重量%及びそれと共重合できるビニル単量体0～94.5重量%を有機溶剤中で共重合したのち水を添加し、有機溶剤を留去して得られる水性エマルジョンの存在下にビニル系単量体を重合させることにより得られる。

上記の含フッ素樹脂水性分散物の製造に用いられる含フッ素単量体としては、フルオロカー

ボン基或いはポリフルオロアルキル基やパーフルオロアルキル基を有する(メタ)アクリレート、ビニルエステル、ビニルエーテルなどの公知の化合物を挙げることができる。

また塩生成基又はポリアルキレンオキシド基を有する単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸等の不飽和カルボン酸モノマー；スチレンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸等の不飽和スルホン酸モノマー；N,N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート等の置換アミノ基含有モノマー；不飽和カルボン酸モノマーとポリオキシアルキレングリコールとのエステル類などを挙げることができる。

更に、共重合できるビニル単量体としては、アルキル(メタ)アクリレート、スチレン、アクリロニトリル、脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル等を挙げることができる。

これらの単量体の共重合体からなる水性エマルジョンの存在下に重合させるビニル系単量体

としては、スチレン、アルキル(メタ)アクリレート、脂肪酸ビニルエステル、アルキルビニルエーテル等を挙げることができる。

上記の如き方法で得られた含フッ素樹脂水性分散物のポリマー粒子の微細構造は未だ明らかではないが、第二段階の重合、即ち、水系に転相して得られた水性エマルジョンの存在下でビニル系単量体の重合を行う際に、水性エマルジョンの樹脂がビニル単量体の液滴及び生成ポリマー粒子の分散安定剤として働いているのか、あるいは水性エマルジョンの樹脂粒子がシードとして働き、ビニル系単量体を吸収して重合が行われるかのいずれかと思われる。いずれにせよ、水性エマルジョンの樹脂は比較的親水性であるので粒子の表面近傍もしくは外層部に存在し、ビニル系単量体の(共)重合体は粒子の中心部もしくは内層を形成すると思われる。

本発明に用いられる含フッ素樹脂水性分散物の固形分濃度は30～50重量%が好ましい。

本発明の含フッ素樹脂水性分散物を含有する

配合物は通常含フッ素樹脂水性分散物にコロイダルシリカ等のつや消し剤を配合して使用される。さらに必要に応じて造膜助剤、消泡剤、分散剤、増粘剤、防腐剤、防カビ剤、凍結安定剤、pH調整剤等を配合することができる。

本発明の含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物中の含フッ素樹脂水性分散物の配合割合は特に限定されるものではないが、好ましくは上記固形分濃度30～50重量%の含フッ素樹脂水性分散物が配合物中20～80重量%の範囲である。

本発明に用いられる基材シートは、その材質は特に限定的でないが、例えば、紙、不織布、ポリ塩化ビニル等の合成樹脂のシート等を挙げることができる。基材シート上に含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物の保護皮膜を施す方法としては、グラビアコーティングやドクターコーティング等、公知の方法が挙げられる。

本発明の耐汚染性壁紙は特にその優れた耐汚染性により、病院、応接間、台所、トイレ等、特に汚れ易い場所の壁紙として有用である。

表 1

含フッ素樹脂 水性分散物	モノマー (A) (重量比)	モノマー (B) (重量比)
No. 1	FMA/BMA/AA=50/36/14	St/2-EHA=1/1
No. 2	FMA/DMA/AA=50/36/14	MMA/BA=1/1
No. 3	FMA/BA/AA=60/20/20	St/2-EHA=1/1

注)

FMA ; 1H, 1H, 2H, 2H-ヘプタデカフルオ
ロデシルメタクリレート

BMA ; ブチルメタクリレート

DMA ; ドデシルメタクリレート

BA ; ブチルアクリレート

St ; スチレン

2-EHA ; 2-エチルヘキシルアクリレート

MMA ; メチルメタクリレート

AA ; アクリル酸

上記で得られた含フッ素樹脂水性分散物を用いて表2に示す組成にて、含フッ素樹脂水性分

〔実施例〕

本発明を、以下の実施例で詳細に説明するが、本発明はこれら実施例によりなんら限定されるものではない。

実施例1～3及び比較例

まず表1に示すモノマー(A)をメチルエチルケトン中で開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを用いて共重合させ、得られた共重合体をトリエチルアミンで中和した。続いてイオン交換水を加えた後、減圧下、50℃以下でメチルエチルケトンを留去し、水性エマルジョンを得た。さらにこの水性エマルジョン170重量部(うち固形分20重量部)の存在下、表1に示すモノマー(B)80重量部を、開始剤として過硫酸カリウムを用いて乳化重合させ、含フッ素樹脂水性分散物を得た。固形分は40重量%であった。

分散物を含有する配合物を作製した。この配合物を、ポリ塩化ビニル加工した壁紙上にグラビアロールコーターで10μmの膜厚になるように塗布した後、160℃、15分処理して耐汚染性壁紙を得た。

得られた耐汚染性壁紙について下記方法により性能評価を行った。また比較例として、含フッ素樹脂水性分散物を含有する配合物を塗布しないポリ塩化ビニル加工した壁紙を用いて同様に性能評価を行った。

結果を表3に示す。

<性能試験方法>

・耐汚染性：

壁紙上にコーヒーをたらし24時間放置後、中性洗剤を用いてガーゼで拭き取り耐汚染性を肉眼で判定した。

・耐水・耐油性：

壁紙上に水或いはサラダ油を落とした時の水或いはサラダ油のはじきを肉眼で判定した。

表 2

		実 施 例		
		1	2	3
配 合 組 成 (重 量 %)	含フッ素樹脂 水性分散物No.1	50		
	含フッ素樹脂 水性分散物No.2		50	
	含フッ素樹脂 水性分散物No.3			50
	コロイダルシリカ	15	15	15
	水	35	35	35

表 3

	耐汚染性	耐水性	耐油性
実施例1	○	◎	◎
実施例2	○	◎	◎
実施例3	◎	◎	◎
比較例	×	△	△

出願人代理人 古 谷 馨

...